

10.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日
Date of Application:

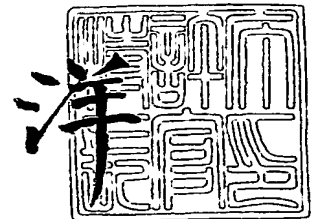
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 4 5 7 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 4 5 7 4]

出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 CN03-0900
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D01F 6/04
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 阪本 悟堂
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 福島 靖憲
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 村瀬 浩貴
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
 【氏名】 大田 康雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

応力ラマンシフトファクターが $-4.5 \text{ cm}^{-1} / (\text{cN/dTex})$ 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維。

【請求項 2】

引っ張り強度が 35 cN/dtex 以上、引っ張り弾性率が 1100 cN/dTex 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の高強度ポリエチレン繊維。

【請求項 3】

破断伸度が 2.5% 以上 6.0% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高強度ポリエチレン繊維。

【請求項 4】

単糸繊度が 10 dTex 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の高強度ポリエチレン繊維。

【請求項 5】

繊維の融点が 145°C 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の高強度ポリエチレン繊維。

【書類名】明細書

【発明の名称】高強度ポリエチレン繊維

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布、またテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維など、産業上広範囲に応用可能な新規な高強度ポリエチレン繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

高強度ポリエチレン繊維に関しては、超高分子量のポリエチレンを原料にし、いわゆる“ゲル紡糸法”により従来になく高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている（例えば、特許文献1、特許文献2）。

【0003】

【特許文献1】特公昭60-47922号公報

【0004】

【特許文献2】特公昭64-8732号公報

【0005】

近年高強度ポリエチレン繊維は、上記の用途のみならず幅広い分野でその使用が拡大しており、その要求性能に関してさらなる均一かつ高強度・高弾性率化が強く求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これらの広範囲な要求を満足するのに有効な手段は、繊維の内部に存在する欠陥を限りなく少なくすることである。従来のゲル紡糸法では、この内部の欠陥構造が十分低いレベルに押さえられていなかった。これらの原因について、本発明者らは次のように考えている。

。

【0007】

従来のゲル紡糸という手法を用いた場合、超延伸操作が可能となり高強度・高弾性率化は達成され、結果として出来てきた繊維の構造は小角X線散乱測定に於いて長周期構造が観察されないほど高度に結晶化・秩序化してしまう反面、後で詳しく説明するように、どうしても消去する事が出来ない欠陥構造が生成するため、この凝集が繊維に応力を与えたとき繊維内部に大きな応力分布が誘引される問題があった。繊維のスキンコア構造などは、この欠陥構造の一つであると考えている。

【0008】

構造中で生じる応力分布は例えばYoungらが示したようにラマン散乱法を用いて測定することが出来る（Journal of Materials Science, 29, 510 (1994)）。ラマンバンド即ち基準振動位置は繊維を構成する分子鎖の力の定数と分子の形（内部座標）から構成される方程式を解くことにより決定されるが（E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross 著 Molecular Vibrations, Dover Publications (1980)）、この現象の理論的な説明として例えばWoolらが説明を与えたように繊維が歪むにつれて該分子も歪み結果として基準振動位置が変化するのである（Macromolecules, 16, 1907 (1983)）。欠陥凝集などの構造不均一が存在すると、外部歪みを与えたときに繊維中の部位により誘因される応力が異なることになる。この変化はバンドプロファイルの変化として検出できるため、逆に繊維に

力を与えたとき、その強度とラマンバンドプロファイルの変化の関係を調べることから繊維内部に誘引された応力分布を定量出来るということになる。即ち、構造不均一が小さい繊維は後述するように、ラマンシフトファクターがある領域の値をとるようになるのである。

【0009】

本発明者らは鋭意検討し、従来のゲル紡糸法のような手法では得ることが困難であった高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一なポリエチレン繊維を得ることに成功し本発明に到達した。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち本発明は以下の構成によりなる。

1. 応力ラマンシフトファクターが $-4.5 \text{ cm}^{-1} / (\text{cN/dTex})$ 以上であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維。
2. 引っ張り強度が 35 cN/dtex 以上、引っ張り弾性率が 1100 cN/dTex 以上であることを特徴とする上記第1記載の高強度ポリエチレン繊維。
3. 破断伸度が 2.5% 以上 6.0% 以下であることを特徴とする上記第1又は2記載の高強度ポリエチレン繊維。
4. 単糸繊度が 10 dTex 以下であることを特徴とする上記第1～3のいずれかに記載の高強度ポリエチレン繊維。
5. 繊維の融点が 145°C 以上であることを特徴とする上記第1～4のいずれかに記載の高強度ポリエチレン繊維。

【発明の効果】

【0011】

従来のゲル紡糸法では、十分低いレベルに押さえられていなかった繊維の内部に存在する欠陥を限りなく少なくした高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る繊維を得る手法に関しては、新規な手法が必要であり、例えば以下のような方法が推奨されるが、それに限定されるものではない。すなわち本繊維の製造に当たっては、その原料となる高分子量のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は 5 以上であることが必要であり、好ましくは 8 以上、さらに好ましくは 10 以上であることが必要である。極限粘度が 5 未満であると、所望とする強度 35 cN/dtex を超えるような高強度繊維が得られない。

【0013】

本発明における超高分子量ポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であっても良いし、これら共重合物どうし、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよい。特にプロピレン、ブテン-1 などの α -オレフィンと共重合体を用いることで短鎖あるいは長鎖の分岐をある程度含有させることは本繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸においての製糸上の安定を与えることとなり、より好ましい。しかしながらエチレン以外の含有量が増えすぎると反って延伸の阻害要因となるため、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からはモノマー単位で 0.2 mol% 以下、好ましくは 0.1 mol% 以下であることが望ましい。もちろんエチレン単独のホモポリマーであっても良い。

【0014】

本発明の推奨する製造方法においては、このような高分子量のポリエチレンをデカリン・テトラリン等の揮発性の有機溶剤を用いて溶解することが好ましい。この際、濃度は 30

w t % 以下、好ましくは 20 w t % 以下が好ましい。原料超高分子量ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ に応じて最適な濃度を選択する必要がある。さらに言及すれば使用する溶媒は揮発性の溶媒であることが好ましい、常温固体または非揮発性の溶剤では、紡糸での生産性が非常に悪くなる。この理由は、揮発溶媒を用いることで、紡糸の初段階において紡糸口金からの吐出後のゲル糸表面に存在する溶媒が若干蒸発する。この時の溶媒の蒸発に伴う蒸発潜熱による冷却効果により製糸状態が安定するものと考えているが、定かではない。さらに紡糸の段階において紡糸口金温度をポリエチレンの融点から 30 度以上、用いた溶媒の沸点以下にする事が好ましい。ポリエチレンの融点近傍の温度領域では、ポリマーの粘度が高すぎ、素早い速度で引き取ることが出来ない。また、用いる溶媒の沸点以上の温度では、紡糸口金を出た直後に溶媒が沸騰するため、紡糸口金直下で糸切れが頻繁に発生するので好ましくない。

【0015】

本発明に係る繊維を製造することにおいて、最も重要な因子は、紡糸口金から吐出した吐出ゲル糸状を急激かつ均一に冷却すること及び冷却媒体とゲル糸状の速度差である。その冷却速度は、1000 度/s 以上が好ましい、さらに好ましくは 3000 度/s 以上である。また、速度差に関しては、速度差の積分値：累積速度差が $30 \text{ m}^2/\text{min}$ 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、 $15 \text{ m}^2/\text{min}$ 以下である。以上より、均一性に優れた未延伸糸を得ることが可能となる。ここで、累積速度差は次のように計算することが出来る。

累積速度差 = \int (糸状の速度 - 糸状引き取り方向の冷却媒体の速度)

急激にかつ均一に冷却することにより繊維断面方向が均一な未延伸糸を製造することが可能となる。吐出糸状の冷却速度が遅くなると繊維の内部構造に不均一な状態が発生する。また、多フィラメントの場合、各フィラメントの冷却状態が異なるとフィラメント間での不均一性が増加する。また、引き取り糸状と冷却媒体の速度差が大きいと、引き取り糸状と冷却媒体の間で摩擦力が働く事により十分な紡糸速度で引き取ることが困難となる。このような冷却速度を得るためには、冷却媒体として熱伝達係数の大きい液体を用いることが推奨される。なかでも、使用する溶媒と非相溶な液体が好ましい。例えば、簡便さから水が推奨される。

【0016】

また、累積速度差を小さくする為には、以下のような手法が考えられるが、本発明はそれに限定されるものではない。例えば、円筒状バスの中心に漏斗を取り付け、液体とゲル糸を同時に引き取ったり、滝の様に落下している液体にゲル糸を沿わして同時に引き取ったりする方法が推奨される。このような方法を用いることで、静止している液体を用いてゲル糸を冷却した場合と比較し、累積速度差を小さくすることが可能となる。

【0017】

得られた未延伸糸をさらに加熱し、溶媒を除去しながら数倍に延伸、場合によっては多段延伸することにより前述の内部構造の均一性に優れた高強度ポリエチレン繊維を製造することが可能となる。この時、延伸時の繊維の変形速度が重要なパラメータとして上げられる。繊維の変形速度があまりにも速いと十分な延伸倍率到達する前に繊維の破断が生じてしまい好ましくない。また、繊維の変形速度があまりにも遅いと、延伸中に分子鎖緩和してしまい延伸により繊維は細くなるものの高い物性の繊維が得られず好ましくない。好ましくは、変形速度で 0.005 s^{-1} 以上 0.5 s^{-1} 以下が好ましい。さらに好ましくは、 0.01 s^{-1} 以上 0.1 s^{-1} 以下である。変形速度は、繊維の延伸倍率、延伸速度及びオープン加熱区間長さより計算可能である。つまり、変形速度 (s^{-1}) = $(1 - 1/\text{延伸倍率}) \times \text{延伸速度} / \text{加熱区間の長さ}$ である。また、所望の強度の繊維を得るためには、繊維の延伸倍率は 10 倍以上、好ましくは 12 倍以上、さらに好ましくは 15 倍以上が推奨される。

【0018】

以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

【0019】

(強度・弾性率)

本発明における強度、弾性率は、オリエンティック社製「テンシロン」を用い、試料長 200 mm (チャック間長さ)、伸長速度 100 %/分の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度 20℃、相対湿度 65 % 条件下で測定し、破断点での応力を強度 (cN/dTex)、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線より弾性率 (cN/dTex) を計算して求めた。なお、各値は 10 回の測定値の平均値を使用した。

【0020】

(極限粘度)

135 度のデカリンにてウペローデ型毛細粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その粘度の濃度にたいするプロットの最小 2 乗近似で得られる直線の原点への外挿点より極限粘度を決定した。測定に際し、サンプルを約 5 mm 長の長さにサンプルを分割または切断し、ポリマーに対して 1 wt % の酸化防止剤 (商標名「ヨシノックス BHT」吉富製薬製) を添加し、135 度で 4 時間攪拌溶解して測定溶液を調整した。

【0021】

(示差走査熱量計測定)

示差走査熱量計測定はパーキンエルマー社製「DSC II 型」を用いた、予め 5 mm 以下に裁断したサンプルをアルミパンに約 5 mg 充填封入し、同様の空のアルミパンをリファレンスにして 5 度/分の昇温速度で室温から 200 度まで上昇させ、その吸熱ピークを求めた。得られた曲線の最も低温側に現れる融解ピークを融点とした。

【0022】

(ラマン散乱測定)

ラマン散乱スペクトルは、下記の方法で測定を行った。ラマン測定装置 (分光器) はレニショー社のシステム 1000 を用いて測定した。光源はヘリウムネオンレーザー (波長 633 nm) を用い、偏光方向に繊維軸が平行になるように繊維を設置して測定した。ヤーンから単繊維 (モノフィラメント) を分繊し、矩形 (縦 50 mm 横 10 mm) の穴が空いたボール紙の穴の中心線上に、長軸が繊維軸と一致するように貼り、両端をエポキシ系接着剤 (アラルダイト) で止めて 2 日間以上放置した。その後マイクロメーターで長さが調節できる治具に該繊維を取り付け、単繊維を保持するボール紙を注意深く切り取った後所定の荷重を繊維に印加し、該ラマン散乱装置の顕微鏡ステージにのせ、ラマンスペクトルを測定した。このとき、繊維に働く応力と歪を同時に測定した。ラマンの測定は Static Mode にて測定範囲 850 cm^{-1} から 1350 cm^{-1} について 1 ピクセルあたりの分解能を 1 cm^{-1} 以下にしてデータを収集した。解析に用いたピークは C-C 骨格結合の対称伸縮モードに帰属される 1128 cm^{-1} のバンドを採用した。バンド重心位置と線幅 (バンド重心を中心としたプロファイルの標準偏差、2 次モーメントの平方根) を正確に求めるために、該プロファイルを 2 つのガウス関数の合成として近似することで、うまくカーブフィットできることが分かった。歪みをかけると 2 つのガウス関数のピーク位置が一致せずそれらの距離が遠ざかることが判明した。この様なとき本発明に於いてはバンド位置をピークプロファイルの頂点とは考えず、2 つのガウスピークの重心位置でもってバンドピーク位置と定義した。定義を式 1 (重心位置, $\langle x \rangle$) にしめす。バンド重心位置 $\langle x \rangle$ と繊維にかかる応力をプロットしたグラフを作成する。得られたプロットの最小二乗法を用いた原点を通る近似曲線の勾配を応力ラマンシフトファクターと定義した。

【0023】

$$\langle x \rangle = \frac{\int x f(x) dx}{\int f(x) dx}$$

$$f(x) = f_1(x-a) + f_2(x-b)$$

ここで f_i はガウス関数を表す。

【0024】

(実施例 1~3)

極限粘度 21.0 dl/g の超高分子量ポリエチレンとデカヒドロナフタレンを重量比 8 : 92 で混合しスラリー状液体を形成させた。該物質を混合及び搬送部を備えた 2 軸スク

リユー押し機で溶解し、得られた透明な均一物質を円状に配列したホール数30個、直径0.8mmのオリフィスから1.8g/min押出した。該押し溶解物質を10mmのエアギャップを介して、定常流の水で満たされた円筒状の流管を通過させることにより均一に冷却し、溶媒を除去することなしに紡糸速度60m/minでゲル糸状を引き取った。この時、繊維の冷却速度は、9667度/sで累積速度差は5m²/minであった。ついで、該ゲル繊維を巻き取る事無く窒素加熱オープン中、3倍の延伸比で延伸し延伸糸を巻き取った。ついで、該繊維を149度で最大6.5倍の延伸比で延伸を行い種々の延伸倍率の延伸糸を得た。得られたポリエチレン繊維の諸物性を表1に示した。

【0025】

(比較例1)

極限粘度が19.6の超高分子量ポリエチレンを10wt%およびデカヒドロナフタレン90wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリー型90wt%の混練り機で溶解し、175度に設定した直径0.6mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量1.6g/分供給した。ノズル直下に設置したスリット状の気体供給オリフィスにて1.2m/sの高速度で100度に調整した窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ糸条に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを積極的に蒸発させ、さらに115度に設定された窒素流にて繊維に残るデカリンを蒸発させ、ノズル下流に設置されたネルソン状のローラーにて80m/分の速度で引き取らせた。この時、クエンチ区間の長さは1.0mであり、繊維の冷却速度は、100度/s、累積速度差は80m²/minであった。引き続き、得られた繊維を125度の加熱オープン下で4.0倍に延伸した、引き続きこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて4.1倍で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示した。

【0026】

(比較例2)

オリフィス直下から10mmの位置から50度、0.5m/sの窒素風を整流に注意しながら出来るだけ糸状に均一にあててゲル糸を得た以外を実施例と同様にして、延伸糸を得た。この時の繊維の冷却速度は、208度/s、累積速度差は80m²/minであった。

【0027】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
総延伸倍率	16	17.5	19.5	16.4	16.4
繊維度(dtex)	45	41	37	490	490
単繊維繊維度(dtex)	1.5	1.4	1.2	1.2	1.2
強度(cN/dtex)	38	42	49	29.2	30.1
弾性率(cN/dtex)	1150	1450	1650	1350	1420
破断伸度(%)	4.2	4.1	4.0	3.4	3.4
応力ラマンシフトファクター	-3.5	-3.4	-3.3	-5.1	-5.0
融点(度)	146.2	146.6	146.6	145.6	146.0

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明に係る高強度ポリエチレン繊維は、高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一なポリエチレン繊維であるから、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋や各種安全用品などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、プラインドケーブルなどの各種組み紐製品、漁網・防球

ネットなどの網製品さらには化学フィルター・電池セパレーターなどの補強材あるいは各種不織布、またテントなどの幕材、又はヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やプリプレグ、コンクリート補強などのコンポジット用の補強繊維など、産業上広範囲に応用可能である。

【書類名】要約書

【課題】高強度・高弾性率且つ繊維の内部構造が均一な各種産業資材用途に適用可能なポリエチレン繊維を提供することを課題とする。

【解決手段】

応力ラマンシフトファクターが $-4.5\text{ cm}^{-1}/(\text{cN/dTex})$ 以上であり、該繊維の引っ張り強度が 35 cN/dTex 以上、引っ張り弾性率が 1100 cN/dTex 以上、伸度が $2.5\sim 6.0\%$ 、単糸繊度が 10 dTex 以下、融点が 145°C 以上である高強度ポリエチレン繊維。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-414574
受付番号	50302050383
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月12日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 4 1 4 5 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018004

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-414574
Filing date: 12 December 2003 (12.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse